

**COPPER-CLAD LAMINATE**

Patent Number: JP62187736  
Publication date: 1987-08-17  
Inventor(s): MIYAMOTO FUMIYUKI; others: 04  
Applicant(s):: MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
Requested Patent: ☐ JP62187736  
Application Number: JP19860029405 19860213  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J5/24 ; B32B15/08  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a copper-clad laminate increased in a bonding strength to copper foil and decreased in a coefficient of thermal expansion and a dielectric constant, by laminate-molding a prepreg sheet formed by using a polybutadiene epoxy resin obtained by reacting a specified modified polybutadiene with an epoxy compound with a copper foil.

**CONSTITUTION:** This copper-clad laminate is formed as follows. Namely, a polybutadiene epoxy resin is prepared by reacting 1 equivalent of the carboxyl terminals of carboxyl-terminated polybutadiene containing 50% or above 1,2- polybutadiene units having a double bond in the side chain in the polymer chain is reacted with 1.2-15 equivalents of an epoxy compound having at least two epoxy group in the molecule. A prepreg sheet is formed by impregnating a sheet base with a composition formed by mixing this resin with an epoxy curing agent and a catalyst. This prepreg sheet is laminate-molded with a copper foil.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-187736

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/24  
B 32 B 15/08

識別記号

CFC

庁内整理番号

7206-4F  
2121-4F※

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 銅張積層板

⑮ 特 願 昭61-29405

⑯ 出 願 昭61(1986)2月13日

⑰ 発 明 者 宮 本 文 行 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 岡 誠 次 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 土 井 誠 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社生産技術研究所内

⑳ 発 明 者 中 島 博 行 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社生産技術研究所内

㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

銅張積層板

2. 特許請求の範囲

銅張に二重結合を有する1, 2-ポリブタジエン単位をポリマー鎖中に50%以上含む末端カルボキシル基変性ポリブタジエンのカルボキシル基末端1当量に対し、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物1.2~1.5当量を反応させ、得られるポリブタジエンエポキシ樹脂にエポキシ硬化剤及び触媒を配合してなる組成物をシート状基材に含浸させプリプレグシートとし、このプリプレグシートを銅箔とともに積層成形して成る銅張積層板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は銅張積層板に関し、さらに詳しくは電気特性に優れ高耐熱性のプリント配線基板として有用な銅張積層板に関する。

(従来の技術)

電子機器用のプリント配線基板としては、ガラスエポキシ積層板が多量に用いられていたが、近年実装密度の増大及び配線パターンの高密度化に伴って発熱量の増加が大きな問題となり基板の耐熱性向上が極めて重要な課題となりつつある。

またプリント配線板においては、パターン長手方向に沿う信号の伝搬遅延時間が、該パターン長と基板の誘電率の平方根に比例することから、特に高密度配線における高速スイッチングに対して高誘電率の従来のプリント配線板では大きなストロークの発生が避けられず、従って該基板の誘電率を小さくすることも非常に重要な課題となつてゐる。

(発明が解決しようとする問題点)

これらのことから、耐熱性を損なわずしかも低誘電率の材料として、銅張に二重結合を有する1, 2-ポリブタジエン樹脂が代表的なものとして知られており、すでに新しい電気絶縁材料としてガラスクロスを基材としたプリント配線基板も実用化されている。しかし他方この1-2ポリブタジエ

ンは、金属との接着性が悪く膨張係数も比較的大きいという欠点があり、そのため各種変性1, 2-ポリブタジエンを用いることが提案され種々検討されているがいまだ満足すべきものは出現していない現状である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはかかる問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果この発明を完成したのであり、即ち本発明は、側鎖に二重結合を有する1, 2-ポリブタジエン単位をポリマー鎖中に50%以上含む末端カルボキシル基変性ポリブタジエンのカルボキシル基末端1当量に対し、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物1.2~1.5当量を反応させ、得られるポリブタジエンエポキシ樹脂にエポキシ硬化剤及び触媒を配合してなる組成物をシート状基材に含浸させてプリプレグシートとしこのプリプレグシートを銅箔とともに重ね合せて積層成形してなる剛強積層板である。

本発明において用いることのできる側鎖に二重

結合あるいは必要に応じて数種混合して用いても良い。

本発明において、上記末端にカルボキシル基を有する変性ポリブタジエンとエポキシ化合物との配合比は、上記末端カルボキシル基1当量に対し、エポキシ基1.2~1.5当量の範囲である。

下限の1.2当量に満たないと積層時の銅箔に対する接着性及び熱膨張の改善効果があらわれず、一万1.5当量を超えると誘電特性に問題が生じいずれも好ましくない。

上記の末端カルボキシル基変性ポリブタジエンとエポキシ化合物を反応させて得られるポリブタジエンエポキシ樹脂は、これを例えばベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で希釈し、これにビニル重合開始触媒としてジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物、及びエポキシ硬化剤としてジ

結合を有する1, 2-ポリブタジエン単位をポリマー鎖中に50%以上含む末端カルボキシル基変性ポリブタジエンとしては、例えば、NISSO-PB, C-1000 (日本曹達(株)  $\overline{M}_n: 1350 \pm 150$ ) があげられる。

又本発明に好適なエポキシ化合物は、一分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するものであればよく、例えばビスフェノールAタイプのエピコート828 (シエル社)、DEH-332 (ダウケミカル社)、GY-255 (チバガイギー社)、ノボラックタイプのDEN431 (ダウケミカル社)、脂環式タイプのCY-179 (チバガイギー社) などの汎用エポキシ樹脂、及びテトラプロモビスフェノールA及びジプロモビスフェノールAタイプのDEH-542, DEH-511 (ダウケミカル社)、エピコート1045, エピコート1046, エピコート1050 (シエル社)、アララダイト8047, アララダイタルT-8052 (チバガイギー社) などの難燃化エポキシ樹脂をあげることができる。これらのエポキシ樹脂は単

シアンジアミド、ジシアンジアミド変性物、三弗化ホウ素アミン錯塩及びフェノール樹脂等、また更にエポキシ重合触媒としてベンジルジメチルアミン (BDMA)、2- (ジメチルアミノメチル) フェノール (DMP-10) などの第三アミン類、及び2エチル4メチルイミダゾール (2E4MZ)、1ベンジル2メチルイミダゾール (1B2MZ) などのイミダゾール類を必要に応じて添加し含浸用ワニスを得る。

得られた含浸用ワニスはこれをシート状基材に含浸させ80~180℃で5~60分間予備乾燥を行ない粘着性のないプリプレグを得る。この際使用する溶剤やビニル重合開始触媒及びエポキシ重合触媒の種類に応じて乾燥時間や温度等の条件を適切に選定することが必要である。

用いるシート状基材としては、ガラスクロス、ガラス不織布、ガラスペーパー、合成繊維不織布等がある。

このようにして得られたプリプレグシートは、必要ならそれらの枚数を重ね合せその一万の面、

もしくは両面に銅箔を重ねこれを常法の所定の温度、圧力条件にて積層成形することにより銅張積層板が得られる。

#### (作用)

本発明においては、上記末端カルボキシ基変性ポリブタジエン及び、少なくとも一分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を、例えばあらかじめ80℃～200℃で無触媒または触媒存在下で反応させることより、その硬化後に組成中のエポキシ網目とポリブタジエン網目とが硬化網目中に著しくバランスよく共存することになりこれにより基板本来の高い耐熱性を損うことなく、低熱膨張でかつ銅箔接着性を高度に維持できるのである。

#### (実施例)

以下実施例によりこの発明を具体的に説明する。

##### 実施例1

数平均分子量約1300の液状ポリブタジエン(NISSO-PB, C-1000)65g、及び分子量約360のエポキシ樹脂(DEK-332)35

g(カルボキシ基1当量に対し2当量)を配合し、触媒としてベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド0.1gを添加し130℃で5時間反応させてポリブタジエンエポキシ樹脂を得た。次にトルエン100gを添加して稀釈後、さらにエポキシ硬化剤としてジシアンジアミド3g、及びビニル重合開始触媒としてジクミルパーオキサイド3g、エポキシ重合触媒として1-ベンジル2-メチルイミダゾール(1B2M2、四国フアイネミカル製)0.3gを配合し均一配合ワニスを得た。

この均一配合ワニスをガラスクロス(厚さ0.2mm)に含浸させ125℃30分間乾燥を行ないプリプレグシートを得た。

上記プリプレグシートを8枚重ね、その上下に銅箔(厚さ35μm)をのせ、170℃、40kg/cm<sup>2</sup>で90分間プレス成形し銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板の銅箔引きはがし強度をJIS-C-6481に準じて常態及び300℃120秒はんだ処理後について測定した。また300℃300秒のはんだ耐熱試験も同時に実施した。得

られた結果を表1に示す。さらに上記プリプレグシートを、熱膨張率測定サンプルについては15枚、誘電率測定サンプルについては5枚夫々重ね、上記と同様のプレス成形条件で成形し熱膨張率及び誘電率を測定した。

なお熱膨張率測定は島津製作所製TMA-30(昇温速度5℃/min, 荷重2.4g/cm<sup>2</sup>)、誘電率測定はJIS-C-6481に準じてそれぞれ測定した。

これらの結果も表1にまとめて示した。

##### 実施例2

ポリブタジエン成分として数平均分子量約1300のNISSO-PB, C-1000(前出)26.6g及びエポキシ成分として分子量約360のエピコート828(シエル社)21.4g、及び分子量約880の難燃化エポキシ樹脂、エピコート1050(シエル社)5.2g(カルボキシ基1当量に対しエポキシ基6当量)を配合し、触媒としてベンジルトリメチルアンモニウムクロライド0.3gを添加して150℃で約3時間反応させポリブタジエンエポ

キシ樹脂を得た。次にトルエン50g、メチルエチルケトン50gを添加し稀釈した後エポキシ硬化剤として三弗化ホウ素モノエチルアミン錯塩4g、ビニル重合開始触媒としてベンゾイルパーオキサイド5g及びエポキシ重合触媒としてベンジルジメチルアミン0.2gを配合し均一配合ワニスを得た。

この均一配合ワニスをガラスクロス(厚さ0.2mm)に含浸させ、130℃20分間乾燥を行ない粘着性のないプリプレグシートを得た。

##### 実施例3

実施例1と同様にして銅張積層板の成形を行いその銅箔引きはがし強度、はんだ耐熱性試験を実施し、また熱膨張率、誘電率についても実施例1と同様に行ないこれらの結果を表1にまとめて示した。

キシ樹脂（アラルダイトLT-8052）66.5g（カルボキシ基1当量に対し12当量）を配合し、無触媒下で180℃約7時間反応させてポリブタジエンエポキシ樹脂を得た。次にキシレン50g、メチルエチルケトン50gを添加して希釈した後エポキシ硬化剤としてフェノール樹脂（PZ-6000、日文化成製）50g、ビニル重合開始触媒として $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート4g、及びエポキシ重合触媒として2-（ジメチルアミノメチル）フェノール0.3gを配合し均一配合ワニスを得た。

この均一配合ワニスをガラス不織布（厚さ0.2mm）に含浸させ、150℃、15分間乾燥し粘着性のないブリブレッグを得た。このブリブレッグを用い実施例1同様にして銅張積層板の成形を行ないその銅箔引きはがし強度、はんだ耐熱性試験を実施しまた熱膨張率、誘電率についても実施例1と同様に行ない結果を表1にまとめて示した。

## 比較例1

数平均分子量約3000の液状ポリブタジエン

（NISSO-PB, B-3000）100gをトルエン100gに溶解して希釈した後、ビニル重合開始触媒としてジタミルパーオキサイド5gを加えた均一配合ワニスを用いた外は、実施例1と全く同様に行い銅張積層板の成形を行い、得られた積層板の銅箔引きはがし強度及びはんだ耐熱性試験を実施した。はんだ耐熱性については概ね良好な結果が得られたが、エポキシ成分を配合していないため引きはがし強度が著しく低下したものであつた。

また熱膨張率については同様にエポキシ成分を配合していないため比較的大きいものであつた。

これらの結果を表1に同様に示した。

表 1

	銅箔引きはがし強度 〔kg/cm〕	温度 300℃ 120秒後	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
			1.40	1.50	1.45	0.70
はんだ耐熱性 〔300℃, 300秒〕			1.40	1.50	1.45	0.65
			異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
誘電率〔1MHz〕	Z方向〔mm/mm℃〕		3.50	3.55	3.60	3.40
熱膨張率			$7.5 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$

上表の結果から本発明の銅張積層板は特に銅箔との接着強度が著しく高くかつその熱膨張率及び誘電率が小さいことが明らかであつた。

## （発明の効果）

本発明は上記実施例によつても明らかなように、基板の高い耐熱性を何等損うことなく低熱膨張性を維持し、著しく高い接着性を保持し得るのであり上記問題を解決する効果は工業的に極めて有意義である。

代理人 大 岩 増 雄

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl. 4

// H 05 K 1/03  
3/38

識別記号

庁内整理番号

D-6736-5F  
A-6679-5F

⑦ 発 明 者 地 大

英 毅

尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機株式会社生産技術研究所内

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 61 年 6 月 5 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 61-29405号

2. 発明の名称

鋼張積層板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号  
名 称 (601) 三菱電機株式会社  
代表者 志 岐 守 哉

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375) 弁理士 大 岩 増 雄  
(連絡先 03(213) 3421 特許部)

5. 補正の対象

発明の詳細な説明

6. 補正の内容

明細書 2 頁 20 行 ~ 3 頁 1 行 「1-2 ポリブタジ  
エン」を「1, 2 - ポリブタジエン」と訂正する。  
以上



方 式 査 査

